

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 556 709

②1 N° d'enregistrement national :

84 19248

⑤1 Int Cl^a : C 01 B 33/14; C 08 K 3/36; C 08 L 9/00, 9/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 décembre 1984.

③0 Priorité : BR, 19 décembre 1983, n° 8307103.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 25 du 21 juin 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Carlos Alberto Marengo, Omar Edgardo
Voltermann, Michel Crozat et Jean-Maurice Barriac.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Henri Martin, Rhône-Poulenc Recher-
ches.

⑤4 Procédé d'obtention d'une silice de précipitation notamment pour des élastomères.

⑤7 La présente invention a trait à un procédé d'obtention
d'une silice de précipitation par addition d'anhydride carbo-
nique à une solution de silicate de sodium avec arrêt à
l'opalescence et observation d'un profil de température lors
dudit procédé d'obtention.

Les silices obtenues trouvent leur application notamment
comme charges renforçantes dans les élastomères.

FR 2 556 709 - A1

PROCEDE D'OBTENTION D'UNE SILICE DE
PRECIPITATION NOTAMMENT POUR DES ELASTOMERES

La présente invention a trait à un procédé d'obtention d'une silice de précipitation, notamment pour des élastomères.

Il est décrit, dans la littérature, des procédés pour obtenir une silice haute surface, pour l'application notamment aux élastomères.

En effet, selon le brevet US 3 235 331, on obtient des silices ayant une surface BET d'environ 250 m²/g et une taille des particules ultimes comprise entre 100 Å et 300 Å. D'après ce brevet, on fait une addition simultanée sur un pied de cuve de silicate de sodium, d'une solution d'acide sulfurique et d'une solution de silicate alcalin, le temps total de l'addition étant d'environ 10 minutes. Néanmoins, une augmentation brusque de la viscosité lors de la formation du gel, pendant une petite période, fera qu'on a, dans la silice précipitée, une large distribution de la taille des particules, ce phénomène étant tout à fait néfaste au niveau application élastomère.

Selon les brevets US 3 730 749 et US 3 928 540, on fait des silices homogènes, ayant une haute surface spécifique, en acidifiant une solution de silicate de sodium de concentration en SiO₂ comprise entre 10 et 150 g/l et en faisant une post-addition du silicate au moment de la formation du gel pour jouer sur la viscosité du milieu, c'est-à-dire pour empêcher la montée de la viscosité au-delà de certaines valeurs qui pourraient altérer l'homogénéité des particules obtenues. Ainsi, pour cette raison, on fait l'ajout de l'agent acidifiant jusqu'à l'opalescence et de manière telle que l'on observe la formation du gel après un temps élevé et que le temps entre l'opalescence et le gel soit important (20 minutes). Par ailleurs, s'ajoute la nécessité d'un haut niveau d'agitation à cause de la viscosité plus élevée à laquelle on est obligé de travailler la plus grande partie du temps.

L'homme de l'art était donc contraint à un compromis : soit il privilégiait le procédé en réalisant la réaction dans un temps acceptable, mais ceci ne pouvait se faire qu'au détriment de la qualité des produits obtenus, soit il favorisait la qualité du produit obtenu (grande surface, bonne distribution granulométrique)

en évitant une montée brusque de la viscosité grâce à une addition lente d'acide, ou une dilution avec du silicate au moment du gel, mais ce ne pouvait être qu'au détriment du procédé, en particulier en allongeant le temps total de réaction.

Dans l'US 3 855 394, on a également proposé de modifier le profil des températures des étapes de formation des particules primaires, des agrégats, des particules secondaires ou floccs.

Mais, là encore, les concentrations en SiO_2 sont faibles et les temps de précipitation sont élevés.

La demanderesse a maintenant trouvé un procédé qui obvie à ces défauts.

L'objet de l'invention est un procédé compatible avec les exigences industrielles de temps et de taille d'installation conduisant à un produit particulièrement apte à son emploi en renforcement, tel que charges pour élastomères.

Selon le procédé de l'invention :

- a) on introduit, dans un réacteur, une solution de silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2,0 et 4,0 à une concentration en SiO_2 d'au moins 30 g/litre ;
- b) on ajoute, jusqu'à au moins l'opalescence, un gaz contenant de l'anhydride carbonique ;
- c) on observe un arrêt de l'addition du gaz ;
- d) on reprend l'ajout de gaz jusqu'à précipitation totale de la silice ;
- e) on filtre, lave et sèche.

Ce procédé se caractérise par le fait que :

- dans l'étape (b), la température du milieu réactionnel est maintenue dans un intervalle de 45 à 85° C, de manière à ce que l'opalescence apparaisse dans un temps compris entre 15 et 45 minutes ;
- l'arrêt à l'opalescence, à l'étape (c), est compris entre 5 et 45 minutes.

Pendant au moins 20 minutes à l'étape d, on reprend l'addition de gaz à la même température. Cette nouvelle addition représente de 0,5 à 10,0 fois la quantité de gaz carbonique ajoutée dans l'étape (b).

Pendant une première période de cette étape d, d'au moins 5 minutes, on maintient la température constante.

Pendant une deuxième période, on élève progressivement la température avec un gradient compris entre 0,5 et 5,0° C/minute.

Pendant une période ultérieure, on effectue une post-addition de silicate de sodium, avantageusement à la température du milieu réactionnel, au moment de l'ajout.

Eventuellement, la deuxième période et la période de post-addition peuvent être séparées par une période à température constante.

Avantageusement, dans les étapes b et d, on laisse évoluer la température, ce qui correspond à un échauffement du milieu réactionnel.

L'arrêt peut aller de quelques minutes à plusieurs heures. Avantageusement, le temps d'arrêt est compris entre 5 et 30 minutes.

Le profil de température est préférentiellement le suivant :

Lors du début de la réaction, étape (a), la température est comprise entre 45 et 75° C et, par ailleurs, à la fin de l'étape (b), entre 55 et 85° C.

Eventuellement, pendant l'étape (b), on pourra maintenir la température constante.

Lors de l'arrêt, étape (c), on maintient avantageusement une température constante pendant au moins 10 minutes.

Lors du début de l'étape (d), pendant une première période, on maintient la température constante pendant au moins 5 minutes.

Pendant la deuxième période de l'étape (d), on peut élever la température d'au moins 5° C par rapport à la température de la première période de l'étape (d). Le gradient usuel de température sera compris entre 0,5 et 3° C/min. Le temps exigé pour faire la deuxième période de l'étape (d) est d'au moins 10 minutes.

Pendant la période de post-addition de l'étape (d), on a avantageusement une température constante, notamment d'au moins 60° C.

Le taux de post-addition de silicate de sodium est compris entre 5 et 40 % du silicate total mis en oeuvre. Avantageusement, cette post-addition est comprise entre 20 et 30 % du silicate total.

La quantité d'anhydride carbonique ajoutée après l'arrêt représente de 0,5 à 10,0 fois la quantité d'anhydride carbonique ajoutée avant l'arrêt, environ entre 2,0 et 6,0 fois la quantité initiale ajoutée.

Avantageusement, la concentration en silice est comprise entre 50 et 120 g/l.

La silice obtenue selon le procédé en question présente avantageusement une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m²/g et est appliquée notamment au renforcement des élastomères, tels que SBR naturel et aussi polymères thermoplastiques, avec ou sans agents d'interface.

Bien entendu, toutes les autres formes d'application éventuelles de la silice sont conformes à l'invention.

L'invention sera mieux comprise à partir des exemples suivants qui ont été réalisés à diverses échelles et qui montrent la reproductibilité des résultats obtenus ainsi que leur application aux élastomères.

(A) STADE LABORATOIRE

DESCRIPTION D'UN ESSAI LABORATOIRE

- PRECIPITATION -

On met 14 l de silicate de sodium dans un réacteur, à la température de réaction, ayant une concentration en silice de 70 g/l, Rapport molaire = 2,4, puis on commence l'addition de CO₂ avec un débit de 0,6 Kg CO₂/h.

A t₁ = 0 min On maintient la vitesse d'agitation à 400 tr/min en maintenant la température aux environs de 60° C.

A t₂ = 30 min On observe l'apparition du point de gel et on arrête l'addition de CO₂.

A $t_3 = 63$ min On recommence l'addition de CO_2 , cette fois-ci avec un débit de $0,15 \text{ Kg CO}_2/\text{h}$.

A $t_4 = 78$ min On commence à chauffer jusqu'à 80° C pendant 24 minutes.

A $t_5 = 102$ min
Lorsque la température a atteint 80° C , recommence l'addition de $3,2 \text{ l}$ de silicate.

A $t_6 = 123$ min On arrête l'addition de silicate.

A $t_7 = 142$ min On arrête l'addition de CO_2 .

- FILTRATION/LAVAGE -

On filtre la suspension après la précipitation. Le pH des eaux de lavage est d'environ 10 (25° C).

- NEUTRALISATION -

On prend le gâteau obtenu après la filtration et on le met en suspension par chauffage à 60° C sous agitation. On introduit doucement de l'acide chlorhydrique jusqu'à $\text{pH} = 5,8$. On filtre la suspension. On lave avec l'eau à 60° C pour éliminer le NaCl .

- SECHAGE ET BROYAGE -

On sèche le gâteau de filtration dans une étuve à 140° C .

Puis on le broie de manière à obtenir un produit pulvérulent, utilisable en application caoutchouc de :

surface CTAB = $206 \text{ m}^2/\text{g}$

Le rendement en silice poudre est de 98 %.

(B) STADE PILOTE

DESCRIPTION D'UN ESSAI PILOTE

- PRECIPITATION -

- on introduit, dans un réacteur de 2 m³, 1155 kg d'une solution de silicate de sodium de concentration en SiO₂ égale à 66 g/l et ayant un Rm = 2,4 ;
- on ajuste la température du milieu à 59,5° C ;
- à t₁ = 0, on commence l'addition de l'anhydride carbonique avec un débit de 32 kg/h ; en même temps, on augmente doucement la température ;
- à t₂ = 25 minutes, on observe l'apparition du point gel. On arrête l'addition de l'anhydride carbonique. A ce moment, la température du milieu est d'environ 65° C. On laisse le système sans addition d'anhydride carbonique et à la même température pendant 15 minutes ;
- à t₃ = 40 minutes, on recommence l'addition d'anhydride carbonique ;
- à t₄ = 50 minutes, on chauffe le milieu par introduction de vapeur. On commence à température de 65° C et on s'arrête à 85° C. La vitesse de chauffage est de 1° C/min. Le débit de l'anhydride carbonique est de 32 kg/h ;
- à t₅ = 70 minutes, la température est de 85° C et le débit de l'anhydride carbonique est de 32 kg/h. On maintient ces conditions pendant 10 minutes ;
- à t₆ = 80 minutes, on commence la post-addition de silicate de sodium avec un débit de 11,5 kg/minute pendant 30 minutes. On introduit le silicate de sodium à la température ambiante en maintenant la température de réaction à 85° C ;
- à t₈ = 115 minutes, on arrête l'addition de l'anhydride carbonique.

- FILTRATION -

On filtre et on lave la bouillie précipitée sur un filtre rotatif.

- FLUIDIFICATION -

On fluidifie le gâteau basique sortant du filtre rotatif.

- NEUTRALISATION -

On neutralise la bouillie basique avec un acide sulfurique de concentration égale à 10 %.

- FILTRATION -

On filtre une nouvelle fois la bouillie neutralisée sur un filtre presse.

- FLUIDIFICATION -

On fluidifie le gâteau de filtration.

- SECHAGE DANS L'ATOMISEUR -

On sèche le gâteau neutralisé fluidifié dans un atomiseur.

- SECHAGE DANS L'ETUVE -

On sèche une partie du gâteau du deuxième cycle de filtration dans l'étuve.

La silice obtenue présente une surface CTAB de 166 m²/g.

(C) STADE INDUSTRIEL

DESCRIPTION D'UN ESSAI INDUSTRIEL

- PRECIPITATION -

- on charge un réacteur de 40 m³ avec 30.495 kg de silicate de sodium dilué de concentration en SiO₂ = 71,3 g/l et Rm = 2,3 ;
- on ajuste la température à 52° C et on fixe la vitesse d'agitation à 63 tr/minute
- A t₁ = 0 min, on commence le barbotage de l'anhydride carbonique à un débit de 993 kg. Après 27 minutes, on remarque l'apparition du point de gel ;

- A $t_2 = 27$ min, on arrête l'addition de l'anhydride carbonique, la température de la masse au point de gel étant de $57,5^\circ \text{C}$.
- A $t_3 = 42$ min, on recommence l'addition de CO_2 avec un débit de 762 Kg/minute.
- A $t_4 = 57$ min, On commence à chauffer avec un gradient d'environ $0,6^\circ \text{C}/\text{minute}$ pendant 45 minutes pour amener la température à 85°C .
- A $t_5 = 102$ min, on commence la post-addition du silicate, cette post-addition correspondant à 23 % de la quantité totale du silicate utilisé dans l'opération, soit un débit de 305 Kg/minute.
- A $t_6 = 132$ min, on arrête la post-addition.
- A $t_7 = 137$ min, on arrête l'addition de l'anhydride.

- FILTRATION -

On filtre et on lave sur un filtre rotatif.

- NEUTRALISATION -

On fluidifie le gâteau basique et on commence l'addition de l'acide sulfurique

. concentration de l'acide : 10 %

On ajoute l'acide sulfurique jusqu'à pH final de neutralisation = 4,3.

- DEUXIEME FILTRATION -

Egalement sur filtre rotatif.

- SECHAGE -

On fluidifie le gâteau neutralisé et on sèche sur atomiseur

<u>Rendement</u>	<u>Surface</u>
produit : 98 %	185 m^2/g (CTAB)

On a compilé dans les tableaux suivants les résultats dans chaque stade : laboratoire, avec une gamme de silice ayant une surface CTAB comprise entre 96 et 206 m^2/g , pilote et industriel avec une CTAB comprise entre 149 et 185 m^2/g .

Le tableau I indique les données concernant les réactifs ; le tableau II les données ayant trait aux temps et températures, et le tableau III les essais dans l'application élastomère.

Le comportement de la silice, dans les caoutchoucs, a été apprécié selon les tests suivants :

TESTS MECANIKES STATIQUES ET DYNAMIQUES

1 - Rhéomètre Monsanto (ASTM D 2084)

Mesure les propriétés rhéologiques du mélange durant la vulcanisation.

- Couple minimal (Cm) : consistance du mélange non vulcanisé (mélange "cru") à la température de l'essai.
- Couple maximal (CM) : consistance du mélange après réticulation.
- Δ Couple : CM - Cm : est en relation avec le taux de réticulation.
- Précocité : temps nécessaire pour démarrer la réticulation à la température de l'essai (scorch time).
- Indice : en relation avec la vitesse de vulcanisation (temps optimum - précocité).

$$\text{Temps optimum : } X = \frac{(CM - Cm) \times 90 + Cm}{100}$$

Couple X → Y minutes
(ordonnée) (abscisse)

Y min = temps optimum

Ces propriétés sont en particulier décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Technology volume 12 p. 265 (Interscience Publishers © John WILEY et Sons - Inc).

2 - Propriétés statiques

Ce sont celles qui sont mesurées selon les normes.

- a) ASTM D 412-51 T Résistance rupture 10^5 Pa (kg/cm²)
 Allongement %
 Module
- b) ASTM D 2240-75 Dureté Shore A
- c) NF T 47-126 Déchirement pantalon
- d) DIN 53516 Abrasion (Résistance à l')

On a mis en oeuvre deux formules de caoutchouc :

FORMULE 1

- copolymère butadiène styrène SBR 1509	100
- silice	50,00
- Oxyde de zinc actif	3,00
- acide stéarique	3,00
- polyéthylène glycol (PEG 4000)	3,00
- di-ortho tolyl guanidine	1,5
- disulfure de mercapto benzothiazole	0,75
- soufre	2,2

La mise en oeuvre est réalisée dans un malaxeur interne BANBURY de 1 litre, puis repris dans un malaxeur à cylindre.

FORMULE 2

- SBR 1502	100
- oxyde de zinc actif	2,5
- acide stéarique	1
- silice	50

- huile naphténique	10
- polyéthylène glycol	2,5
- acide benzoïque	0,7
- soufre	2,3
- DTMT (disulfure de tétra méthyl thiurame)	0,2
- MBTS (disulfure de mercapto benzo thiazole	1,4
- di-octyl tolyl guanidine	1,4

TABLEAU I

	LABORATOIRE							PILOTE			INDUSTRIEL			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
Silicate dilué	$[SiO_2]$ (g/l)													
	$Rm \left(\frac{SiO_2}{Na_2O} \right)$													
	Masse Initiale (Kg)													
	Masse Post-Addition (Kg)													
	Masse Totale (Kg)													
CO ₂	<u>Jusqu'à point gel M (Kg)</u>													
	Q' (Kg/h)													
	<u>Après arrêt M (Kg)</u>													
	Q' (Kg/h)													
	70	70	70	70	70	80	82	66.2	67.4	67.4	76.3	71.3	71.3	
	2.42	2.37	2.47	2.47	2.47	2.39	2.38	2.36	2.38	2.38	2.32	2.32	2.32	
	15.2	18.8	18.7	18.5	17.9	350	35.0	1155	1155	1155	30381	30438	30493	
	3.5	3.6	3.6	3.5	3.4	10.4	10.4	345	345	345	9114	9131	9149	
	18.7	22.4	22.3	22.0	21.3	45.4	45.4	1500	1500	1500	39495	39569	39644	
	0.26	0.37	0.26	0.26	0.26	0.50	0.51	13.7	15.1	15	453	411	432	
	0.52	0.64	0.64	0.64	0.64	1.14	1.13	33	37	36	1001	1005	993	
	0.72	1.46	1.14	1.13	1.10	1.24	1.23	41.2	46.3	45	1197	1214	1208	
	0.55	0.78	0.73	0.77	0.74	0.99	0.98	33	37	36	764	771	762	

TABLEAU II

	LABORATOIRE							PILOTE			INDUSTRIEL			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
TEMPS (MIN)	<u>Jusqu'à point gel</u>													
	<u>Temps d'arrêt</u>													
	<u>Après arrêt</u>													
	Totale													
TEMP. PREC. (°C)	<u>Jusqu'à point gel</u>													
	<u>Avant arrêt</u>													
	<u>Après arrêt</u>													
	CTAB m2 g													
	30.0	35.0	25.0	25.0	25.0	27.0	27.0	25.0	24.3	24.8	27.2	24.5	26.1	
	33.0	24.0	24.0	15.0	15.0	15.01	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
	79.0	112.0	94.0	88.0	89.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	94.0	94.5	95.1	
	142	171	143	128	129	117	117	115	114.3	114.8	136.2	134	136.2	
	60	60	60	65	75	61/65	61/65	59.5/64	59.5/65	59.5/65	55/59.5	55/60	52/57	
	60	60	60	65	75	65	65	64	65	65	59.5	60	57	
	60/80	60/85	60/85	65/85	75/85	65/85	65/85	64/85	65/85	65/85	59.5/85	60/85	57/85	
	206	156	110	122	92	160	149	174	174	174	151	170	185	

TABLEAU III

ESSAI DE LA SILICE OBTENUE DANS LES ELASTOMERES

	** LABORATOIRE		* PILOTE			** INDUSTRIEL			
	F	G	H	I	J	K	L	M	
RHEOMETRE A 155°C									
CTAB (m2/g)	160	149	174	174	174	151	170	185	
COUPLE MINIMAL	19	19	27	26.5	25	13	18	21.5	
COUPLE MAXIMAL	91	87	105	104	101	96	99	98	
TEMPS PRE-VULC. (MIN'-SEG")	1'36"	1'36"	3'40"	3'40"	3'30"	2'14"	2'10"	2'22"	
OTIMO VULCAN.	3'12"	3'12"	11'30"	10'30"	10'15"	4'34"	4'36"	5'00"	
Δ COUPLE	72	68	78	77.5	76	83	81	76.5	
CARACT.MEC.VULC.									
RES.RUPT. (Kg/cm2)	170	160	153	162	183	138	148	176	
MODULE A 300°C (Kg/cm2)	67	75	44	54	49	48	49	51	
ALLONG.RUPT.	550	530	560	570	610	535	557	610	
DURETE SHORE A	68	68	65	67	68	64.5	66.5	67.5	
DECHIREMENT PANTALON (Kg/cm2)	30	38	36	30	40	29	33	40	

* FORMULE 1 - ** FORMULE 2

*** 10⁵.Pa

REVENDICATIONS

1) Procédé d'obtention d'une silice de précipitation selon lequel :

- a) on introduit, dans un réacteur, une solution de silicate de sodium de R_m compris entre 2,0 et 4,0, à une concentration en SiO_2 d'au moins 30 g/litre ;
- b) on ajoute, jusqu'à au moins l'opalescence, un gaz contenant de l'anhydride carbonique ;
- c) on observe un arrêt de l'addition du gaz ;
- d) on reprend l'ajout de gaz jusqu'à précipitation totale de la silice ;
- e) on filtre, lave et sèche ;

procédé caractérisé en ce que :

- dans l'étape (b), la température du milieu réactionnel est maintenue dans un intervalle de 45 à 85° C, de manière à ce que l'opalescence apparaisse dans un temps compris entre 15 et 45 minutes,
- l'arrêt à l'opalescence à l'étape (c) est compris entre 5 et 45 minutes,
- pendant au moins 20 minutes, à l'étape (d), on reprend l'addition de gaz à la même température, cette nouvelle addition représentant de 0,5 à 10,0 fois la quantité de gaz carbonique ajoutée dans l'étape (b) avec une première période d'au moins 5 minutes pendant laquelle on maintient la température constante ; une deuxième période pendant laquelle on élève progressivement la température avec un gradient compris entre 0,5 et 5° C/minute et une période ultérieure lors de laquelle on effectue une post-addition de silicate de sodium, avantageusement à la température du milieu réactionnel, au moment de l'ajout.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la deuxième période et la période de post-addition sont séparées par une période à température constante.

3) Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que dans les étapes (b) et (d), on laisse évoluer la température.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que :

- à la fin de l'étape (a), la température est comprise entre 45 et 75° C
- à la fin de l'étape (b), la température est comprise entre 55 et 85° C.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la température est maintenue constante à l'étape (b).

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que, lors de la deuxième période de l'étape (d), on élève la température d'au moins 5° C par rapport à la température de l'étape (c), le gradient de température étant compris entre 0,5 et 3° C/minute et la durée de cette période étant d'au moins 10 minutes.

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que, durant la période de post-addition, à l'étape (d), on maintient la température constante à une valeur d'au moins 60° C.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le taux de post-addition de silicate de sodium est compris entre 5 et 40 % du silicate total mis en oeuvre et avantageusement entre 20 et 30 %.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la quantité d'anhydride carbonique ajouté après l'arrêt représente avantageusement entre 2,0 et 6,0 fois la quantité initiale ajoutée.

10) Procédé de renforcement des élastomères, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre une silice obtenue selon l'une des revendications 1 à 9, présentant une surface CTAB comprise entre 100 et 250 m²/g.